

509,641

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/084639 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 39/00** (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/03439**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. April 2003 (02.04.2003)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
102 15 147.4 5. April 2002 (05.04.2002) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DROHMANN, Christian** [DE/DE]; Porthaide 25a, 67105 Schifferstadt (DE). **PETSCH, Tobias** [DE/DE]; Untere Dorfstr.5, 55758 Mörschied (DE). **KEßLER, Thomas** [DE/DE]; Mutterstadter Str.113, 67105 Schifferstadt (DE). **MÜLLER, Frank** [DE/DE]; Behrensstr.6c, 67069 Ludwigshafen (DE). **HAMM DE BANTLEON, Elisa** [DE/DE]; Volkartstr.4, 80634 München (DE). **MATHAUER, Klemens** [DE/DE]; Alte Eppelheimer Str. 16, 69115 Heidelberg (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO**-Patent (**GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW**), eurasisches Patent (**AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM**), europäisches Patent (**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR**), **OAPI**-Patent (**BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG**).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der **PCT-Gazette** verwiesen.



WO 03/084639 A2

(54) Title: **USE OF POLYMERS COMPRISING THERMOPLASTIC POLYMERS AS FILTRATION AIDS AND/OR STABILISING AGENT**

(54) Bezeichnung: **VERWENDUNG VON POLYMERISATEN, ENTHALTEND THERMOPLASTISCHE POLYMERE ALS FILTERHILFS- UND/ODER STABILISIERUNGSMITTEL**

(57) Abstract: The invention relates to the use of polymers comprising thermoplastic polymers as filtration aids and/or stabilising agent for the filtration or stabilisation of aqueous liquids.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerisaten, enthaltend thermoplastische Polymere als Filterhilfs- und/oder Stabilisierungsmittel für die Filtration bzw. Stabilisierung von wässrigen Flüssigkeiten.

Verwendung von Polymerisaten, enthaltend thermoplastische Polymere als Filterhilfs- und/oder Stabilisierungsmittel

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerisaten, enthaltend thermoplastische Polymere als Filterhilfs- und/oder Stabilisierungsmittel für die Filtration bzw.

10 Stabilisierung von wässrigen Flüssigkeiten.

Die Trennung von fest-flüssigen Stoffgemischen über Filtration ist in vielen industriellen Produktionsprozessen ein wichtiger Verfahrensschritt. Unter dem Begriff Filterhilfsmittel versteht
15 man eine Reihe von Produkten, die in loser, pulvriger, granulierter oder faseriger Form als Anschwemmmaterial in der Filtration eingesetzt wird.

Filterhilfsmittel kann man vor Beginn der Filtration als Filter-
20 hilfsschicht (Anschwemmfilter) auf das Filterhilfsmittel aufbringe, um einen lockeren Kuchenaufbau zu erzielen, oder kontinuierlich der zu filternden Trübe zusetzen.

Bekannte Filtrierzusatzstoffe sind beispielsweise Diatomeen,
25 Naturalprodukte, die aus der Kalzinierung von Diatomit hervorgehen. Die Hauptbestandteile sind amorphe SiO_2 - Modifikationen, begleitet von Oxiden des Aluminiums, Eisens und anderer Elemente sowie deren silikatische Verbindungen. Perlite sind geglähte, gemahlene selektierte Blähtone vulkanischen Ursprungs (Rhyolite).
30 Die Struktur ist blättchenförmig und chemisch als ein Natrium-, Kalium-, Aluminium-Silikat zu beschreiben. Bentonite sind Tonmineralien mit einer hohen Quell- und Absorptionsfähigkeit.

Filterhilfsstoffe sollten während der Filtration ein poröses
35 Milieu bilden, dass die zu beseitigenden Unreinheiten aufnimmt und den Abfluss der flüssigen Phase erleichtert.

Die Zusatzstoffe sollten eine erhöhte Porosität haben und sollten sich auch unter Druckeinfluss nicht verformen. Außerdem sollten
40 die Stoffe chemisch inert und leicht zurückgewinnbar sein.

Für das Filtrieren von Bier werden gegenwärtig überwiegend Kieselgur-Anschwemm- sowie Schichtenfilter benutzt. Bei der Anschwemmfiltration wird vor Filtrationsbeginn auf einer Stütz-
45 fläche (Filtergebe) eine Kieselgur-Vorschicht angeschwemmt. Nach Anschwemmen dieser Vorschicht wird dem zu filtrierenden Bier (Unfiltrat) ein Gemisch aus feiner und grober Kieselgur

2

zudosiert. Bei der Bierproduktion muss mit einem Kieselgurverbrauch von 150 bis 200 g/hl Bier gerechnet werden. Für die Anschwemmfiltration hat sich Kieselgur besonders wegen seines großen Porenvolumens, seines niedrigen Schüttgewichtes, seiner höheren Saugfähigkeit und seiner großen spezifischen Oberfläche bewährt.

Ein Nachteil bei der Verwendung von Kieselgur ist, dass es nach einer Anzahl von Filterbetriebsstunden durch zurückgehaltenes Feststoffmaterial in seiner Wirksamkeit verbraucht ist und von den Stützflächen der Filter entfernt und ausgetauscht werden muss.

Das Deponieren des verbrauchten Kieselgurs ist aufgrund gesetzlicher Vorschriften nur mit großen Schwierigkeiten und Kostenaufwand möglich. Versuche, das als Filtermaterial unbrauchbare Kieselgur zu regenerieren erwiesen sich als in der Praxis nicht durchführbar. Zusätzlich ist Kieselgur seit einiger Zeit wegen seiner eventuell krebserzeugenden Wirkung in Diskussion.

Auch die Abtrennung von Trübung verursachenden Substanzen wie gelösten Polyphenolen oder Proteinen ist in vielen Getränkeproduktionsprozessen ein wichtiger Verfahrensschritt, weil die Entfernung dieser Stoffe zu einer längeren Haltbarkeit der Getränke führt.

Die Stabilisierung kann durch die Zugabe von Stoffen erfolgen, die die Trübung verursachenden Substanzen binden, fällen oder in sonst geeigneter Weise aus dem Medium entfernen. Zu diesen Stoffen gehören z.B. das Kieselgel, das Proteine bindet bzw. fällen, oder Polyvinylpyrrolidon, das Polyphenole bindet.

Bislang werden Filterhilfsmittel und Stabilisierungsmittel getrennt oder zusammen eingesetzt. Im ersten Fall bedeutet dies jedoch apparativen Aufwand im zweiten Fall ist die gemeinsame Entsorgung problematisch, zudem ist es bei den bisher eingesetzten Stoffen nicht möglich die Adsorption zu regulieren.

EP 351 363 beschreibt hochvernetztes Polyvinylpolypyrrolidone (PVPP) als Stabilisierungs- und Filterhilfsmittel. Bei der Verwendung von Polyvinylpolypyrrolidon allein ist es jedoch schwierig, die Adsorption einzustellen.

In US 4344846 wird eine Methode zur Anschwemmfiltration mit Filterhilfsmitteln auf Basis expandierten Polystyrols beschrieben.

WO 96/35497 beschreibt regenerierbare Filterhilfsmittel für die Filtration eines flüssigen Mediums, insbesondere Bier, die Körnchen synthetischer oder natürlicher Polymere umfassen, die einen Filterkuchen mit einer Porosität zwischen 0,3 und 0,5 bilden.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein Filterhilfs- bzw. Stabilisierungsmittel bereitzustellen, dass anstelle von Kieselgur bei der Filtration bzw. Stabilisierung von wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere in der Bier- und Getränkeherstellung

- 10 verwendet werden kann. Es sollte sowohl als Filterhilfsmittel als auch als Stabilisierungsmittel allein aber auch sowohl als auch für beide Funktionen einsetzbar sein. Es sollte unlöslich und nur wenig quellbar, chemisch inert und oberflächenreich sein, sowie einfach und in akzeptablen Reaktionszeiten herstellbar
- 15 sein. Weiterhin sollte es möglich sein, die Adsorption gezielt einzustellen und es sollte regenerierbar sein.

Diese Aufgabe wurde überraschend durch die Verwendung von Polymerisaten, enthaltend thermoplastische Polymere, gelöst.

20

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polymerisaten enthaltend

25

(a) 20 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymers

(b) 80 bis 5 Gew.-% mindestens eines weiteren Stoffes, ausgewählt aus der Gruppe der Silikate, Carbonate, Oxide, Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde, weiterer Polymere oder Gemischen davon

30

als Filterhilfs- und/oder Stabilisierungsmittel zur Filtration und/oder Stabilisierung einer wässrigen Flüssigkeit, mit der Maßgabe, dass das thermoplastische Polymer nicht Polystyrol sein darf.

35

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Filtration und/oder Stabilisierung einer wässrigen Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polymerisat als Filterhilfs- bzw. Stabilisierungsmittel enthaltend

40

(a) 20 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymers

(b) 80 bis 5 Gew.-% mindestens eines weiteren Stoffes, ausgewählt aus der Gruppe der Silikate, Carbonate, Oxide, Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde, weiterer Polymere oder Gemischen davon einsetzt,

45

mit der Maßgabe, dass das thermoplastische Polymer nicht Polystyrol sein darf.

Das Verfahren kann dabei so ausgeführt werden, dass nur jeweils
5 eine Filtration oder eine Stabilisierung des wässrigen Mediums stattfindet, oder aber, dass neben der Filtration eine gleichzeitige Stabilisierung erfolgt. Bevorzugt findet neben der Filtration auch eine Stabilisierung statt.

10 Bei der Filtration wird bevorzugt die Technik der Anschwemmfiltration verwendet.

Überraschenderweise lässt sich durch die erfindungsgemäßen Polymerisate die Adsorption beispielsweise der die Trübung in
15 Getränken verursachenden Inhaltsstoffe gezielt einstellen.

Werden, z.B. im Falle von Bier die darin enthaltenen Polyphenole komplett entfernt, verliert das Bier dadurch auch seine Geschmacksstoffe.

20

Ein weiterer Vorteil der Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerisate ist ihre Regenerierbarkeit.

Unter den unter (a) genannten thermoplastischen Polymeren versteht man amorphe unvernetzte und teilkristalline unvernetzte
25 Polymere. Sie sind schmelzbar und können durch Extrusion, Spritzguss oder im Spinnverfahren verarbeitet werden. In organischen Lösungsmitteln sind sie oft löslich. Sie enthalten sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche. Die Makromolekülketten
30 gehen dabei durch mehrere Bereiche und stellen so den Zusammenhalt des Polymers her (s.a. Handbuch der Technischen Polymerchemie, A. Echte, 1. Aufl., 1993, VCM, Weinheim). Beispielsweise versteht man darunter Polyolefine, Vinylpolymere, Polyamide, Polyester, Polyacetate, Polycarbonate oder auch Polyurethane
35 und Isomere.

Bevorzugt versteht man unter den teilkristallinen Thermoplasten Polyethylen, Polyoxymethylen oder Polypropylen.

Unter den amorphen Thermoplasten versteht man bevorzugt Poly-
40 vinylchlorid oder Polymethacrylat.

Die thermoplastischen Polymere (a) werden im Rahmen der Erfindung in Mengen von 20 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge
45 des Filterhilfsstoffes, eingesetzt.

5

Unter den Carbonaten unter (b) versteht man Alkali- oder Erdalkalicarbonate, Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonate, bevorzugt Kalziumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat. Unter den Oxiden versteht man Oxide oder Misch-
5 oxide der 4. Nebengruppe oder der 3. Hauptgruppe, bevorzugt Titanoxid oder Aluminiumoxid.

Unter den Silikaten versteht man sonstige nicht ausdrücklich vorher genannte natürliche und künstliche Silikate; dazu gehören
10 auch Mischsilikate wie Alumosilikate oder auch Zeolithe.

Als weitere Polymere unter (b) werden bevorzugt Polyamid oder vernetztes Polyvinylactam und/oder Polyvinylamin eingesetzt. Als Polyvinylactam und/oder Polyvinylamin sind bevorzugt: Polyvinyl-
15 pyrrolidon, Polyvinylpiperidon, Polyvinylcaprolactam, Polyvinylimidazol, Polyvinyl-2-Methylimidazol, Polyvinyl-4-Methylimidazol, Polyvinylformamid. Besonders bevorzugt wird hochvernetztes Polyvinylpolypyrrolidon, beispielsweise das unter dem Markennamen erhältliche Divergan® F eingesetzt.

20 Dieses wird üblicherweise durch die sogenannte Popcornpolymerisation erhalten. Dabei handelt es sich um eine Polymerisationsmethode, bei der die wachsenden Polymerketten miteinander vernetzen. Dies kann in An- oder Abwesenheit
25 eines Vernetzers geschehen.

Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte nichtkonjugierte Doppelbindungen im Molekül erhalten. Bevorzugte Vernetzer sind Divinylbenzol, N,N'-Divinyl-
30 ethylenharnstoff, N,N'-Divinylpropylharnstoff, Alkylenbisacrylamide, Alkylenglycoldi(meth)acrylate.

Das Endprodukt der "Popcorn"-Polymerisation ist ein schaumiges, krustiges, körniges Polymerisat mit Blumenkohl-artiger Struktur.
35 Aufgrund ihrer meist starken Vernetzung sind Popcornpolymerisate in der Regel unlöslich und kaum quellbar.

Die unter (b) genannten Zuschlagsstoffe können sowohl allein als auch in Gemischen in dem Filterhilfsstoff enthalten sein.
40 Als Zuschlagsstoffe allein werden bevorzugt vernetztes Polyvinylpyrrolidon, TiO_2 , KHCO_3 , NaHCO_3 , CaCO_3 , Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde oder Bentonit eingesetzt. Bevorzugt werden Gemische von vernetztem Polyvinylpolypyrrolidon (PVPP) mit TiO_2 , NaHCO_3 , KHCO_3 , CaCO_3 , Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde oder Bentonit
45 oder Gemische von NaHCO_3 oder KHCO_3 mit CaCO_3 , TiO_2 , Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde oder Bentonit oder aber Gemische von TiO_2 mit NaHCO_3 , KHCO_3 , CaCO_3 , Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde oder

Bentonit eingesetzt. Insbesondere bevorzugt wird vernetztes Polyvinylpyrrolidon eingesetzt.

Die eingesetzten Thermoplaste können nach an sich bekannten
5 Verfahren hergestellt werden. Solche Verfahren sind beispielsweise in A. Echte; *Handbuch der Technischen Polymerchemie*; VCH, Weinheim, 1993 beschrieben.

Zur Herstellung der Polymerpulver werden die thermoplastischen
10 Polymere und wenigstens ein weiterer Stoff in einem Extruder compoundiert.

Unter Compoundieren versteht man allgemein das Mischen eines Polymers mit wenigstens einem Zusatzstoff (*Der Doppelschnecken-*
15 *extruder : Grundlagen- und Anwendungsgebiete, Herausg.: VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik.-Düsseldorf : VDI-Verlag, 1995, Kapitel 7 und Aufbereiten von Polymeren mit neuartigen Eigenschaften, Herausg.: VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik.-Düsseldorf : VDI-Verlag, 1995, S. 135ff.*). Das Aufbereiten von Polymeren
20 durch Füllen und Verstärken wird z.B. bei den Polyolefinen und Polystyrol zur gezielten Verbesserung der Eigenschaften und Senken der Herstellkosten durchgeführt. Die Füllstoffe lassen sich gemäß ihrer Partikelgeometrie nach dem sog. Aspect Ratio unterscheiden. Bei einem Wert kleiner als zehn ist der Stoff
25 ein reiner Füllstoff (Extender), erst bei höheren Werten wird üblicherweise eine Verstärkungswirkung erreicht. Dieser Effekt kann durch ausgeprägte Haftkräfte zwischen Zusatzstoff und Polymer verstärkt werden. Häufig eingesetzte Füllstoffe sind Calciumcarbonat (Kreide) und Talkum. Aufgrund der Lebensmittelzulassung
30 hat mit Calciumcarbonat gefülltes Polypropylen auch für Lebensmittelverpackungen (Spritzguss, Tiefziehen) breite Anwendung gefunden. Weiterhin beschrieben ist das Füllen von Polypropylen mit Holzmehl für Platten, die im Automobilbau eingesetzt werden. Weiterhin üblich sind Glas (z.B. in Kugelform), Asbest, Silikate
35 (z.B. Wollastonit), Glimmer, Spate und Graphit. Ein üblicher Anteil an Füllstoff beträgt 20-80 Masse-%, kann aber auch bis zu 95% betragen. Durch das Verstärken von thermoplastischen Kunststoffen mit Faserstoffen werden die mechanischen Eigenschaften, besonders die Steifigkeit und Härte des Kunststoffs erhöht.
40 Üblicherweise werden als Faserstoffe Glasfasern, Kohlenstofffasern, Stahlfasern und Aramidfasern verwendet. Durch das Mischen wenigstens zweier Kunststoffe, dem Legieren, erhält man Polymere mit einem anderen Eigenschaftsprofil. Die Gemische können homogen, heterogen oder teilweise bzw. begrenzt verträglich
45 lich sein.

In allen Fällen ist die Verwendung von Extrudern, insbesondere Zweischneckenextrudern bevorzugt. Daneben treten aber auch sog. Ko-Kneter auf.

- 5 Üblicherweise treten bei der Extrusion Temperaturen und Drücke auf, die neben der rein physikalischen Mischung eine chemische Umsetzung, d.h. eine chemische Veränderung der Einsatzkomponenten, ermöglichen können.
- 10 Umsetzung im Sinne der Erfindung beschreibt einen Prozess, bei dem wenigstens zwei Stoffe physikalisch und/oder chemisch miteinander umgesetzt werden.

- Die Umsetzung kann auch durch übliche Verfahren zur thermo-
- 15 plastischen Verarbeitung, insbesondere Mischen, Dispergieren, Füllen, Verstärken, Legieren, Entgasen stattfinden und die reaktive Aufbereitung, durch Walzen, Kneten, Gießen, Sintern, Pressen, Compoundierung, Kalandrierung, Strangpressen oder Extrusion oder Kombination dieser Methoden. Bevorzugt werden
- 20 die Polymerpulver aber in einem Extruder compoundiert.

- Unter dem Begriff der Filtration versteht man das Durchströmen eines porösen Filtermittels durch eine Suspension (Trübe), bestehend aus einer diskontinuierlichen Phase (dispergierte
- 25 Stoffe) und einer kontinuierlichen Phase (Dispersionsmittel). Dabei werden Feststoffteilchen auf dem Filtermittel abgelagert und die filtrierte Flüssigkeit (Filtrat) verlässt das Filtermittel klar. Als äußere Kraft zur Überwindung des Strömungswiderstandes wirkt hierbei eine angelegte Druckdifferenz.

- 30 Man kann beim Filtrationsvorgang grundsätzlich verschieden Mechanismen der Feststoffabscheidung beobachten. Hauptsächlich handelt es sich hierbei um eine Oberflächen- oder Kuchenfiltration, Schichtenfiltration sowie Siebfiltration. Häufig
- 35 hat man es mit einer Kombination aus wenigstens zwei Vorgängen zu tun.

- Im Falle der Oberflächen- oder Kuchenfiltration kommen sogenannte Anschwemmfilter in verschiedenen Ausführungen für die Getränke-
- 40 filtration zur Anwendung (Kunze, Wolfgang, Technologie Brauer und Mälzer, 7. Auflage, 1994, S. 372). Allen Anschwemmsystemen gemeinsam, werden die in der zu filtrierenden Flüssigkeit enthaltenen Feststoffe und auch die absichtlich zudosierten Feststoffe (Filterhilfsmittel) durch ein Filtermedium zurückgehalten,
- 45 wobei sich ein Filterkuchen aufbaut. Dieser ist im Verlauf der

Filtration ebenso wie das Filtermittel zu durchströmen. Eine solche Filtration wird auch als Anschwemmfiltration bezeichnet.

Unter den erfindungsgemäß zu filternden und/oder zu stabilisierenden Flüssigkeiten versteht man Fruchtsäfte oder Gärungsgetränke, wie Wein oder Bier. Insbesondere wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Filtration und/oder Stabilisierung von Bier verwendet.

- 10 Die erfindungsgemäß bereitgestellten Filterhilfs- bzw. Stabilisierungsmittel zeichnen sich durch gute Benetzbarkeit mit Wasser und konstanter Durchflussrate bei gleichzeitig guter Filtrierwirkung aus.
- 15 Die Filterhilfsmittel werden nach dem Mischprozess durch Techniken der Granulierung des Schrotens und/oder Mahlens, bevorzugt durch eine Aufeinanderfolge von Granulierung und Mahlen zerkleinert. Bei der Temperaturführung eines Kaltmahlprozesses kann Wasser im Endprodukt verbleiben.
- 20 Die erhaltenen Pulver weisen eine mittlere Korngröße zwischen 1 und 1000 μm , bevorzugt zwischen 2 und 200 μm auf. Sie besitzen entweder eine regelmäßige oder unregelmäßige Struktur, die sphäroid oder nichtsphäroid sein kann. Bevorzugt sind die
- 25 erhaltenen Pulver jedoch nichtsphäroid.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf einzuschränken.

30 A) Herstellung von Polymerpulvern

- Ein thermoplastisches Polymer und wenigstens ein weiterer Stoff (Gesamtmenge ca. 10 kg) werden in einem Extruder compoundiert. Das Extrudat wird im Wasserbad abgekühlt und granuliert. Das
- 35 erhaltene Granulat wird in einer Pralltollermühle zerkleinert und mit einem Vibrationstaumelsieb abgesiebt.

- Die Gewichtsverhältnisse, in denen das thermoplastische Polymer und entsprechende Zusatzstoffe (Stoff 1, evtl. auch Stoff 2)
- 40 compoundiert worden sind, gibt die folgende Tabelle an. Hinter dem Gewichtsverhältnis ist in Klammern die Probenkennung angegeben.

	#	Thermoplastisches Polymer	Stoff 1	Stoff 2	Verhältnis Thermoplastisches Polymer : Stoff 1 (evtl. :Stoff2)
	1	Polypropylen	Kieselgur	—	20:80 (1a); 50:50 (1b); 80:20 (1c); 90:10 (1d)
5	2	Polypropylen	CaCO ₃	—	60:40 (2a); 80:20 (2b)
	3	Polypropylen	TiO ₂	—	60:40 (3a); 80:20 (3b)
	4	Polypropylen	PVPP	—	60:40 (4a); 80:20 (4b)
	5	Polypropylen	Kieselgel	—	80:20 (5a)
10	6	Polypropylen	Bentonit	—	80:20 (6a)
	7	Polypropylen	PVPP	Kieselgel	70:25:5 (7a); 70:28:2 (7b)
	8	Polyethylen	Kieselgur	—	50:50 (8a); 80:20 (8b); 90:10 (8c)
	9	Polyethylen	CaCO ₃	—	60:40 (9a); 80:20 (9b)
15	10	Polyethylen	TiO ₂	—	60:40 (10a); 80:20 (10b)
	11	Polyethylen	PVPP	—	60:40 (11a); 80:20 (11b)
	12	Polyethylen	Kieselgel	—	80:20 (12a)
	13	Polyethylen	Bentonit	—	80:20 (13a)
20	14	Polyethylen	PVPP	Kieselgel	70:25:5 (14a); 70:28:2 (14b)
	15	Polyamid	Kieselgur	—	20:80 (15a); 50:50 (15b); 80:20 (15c); 90:10 (15d)
	16	Polyamid	CaCO ₃	—	60:40 (16a); 80:20 (16b)
	17	Polyamid	TiO ₂	—	60:40 (17a); 80:20 (17b)

25

Es bedeuten dabei:

Polypropylen: Novolen, BASF

Polyethylen: Lupolen®, BASF

Polyamid: Ultramid®, BASF

30 Kieselgur: Kieselgur, Merck, CAS-Nr. 68855-54-9;

CaCO₃: Calciumcarbonat (gefällt, reinst), Merck, CAS-Nr. 471-34-1;

TiO₂: Titandioxid (<325mesh, 99 %), Aldrich, CAS-Nr. 1317-70-0;

PVPP: Divergan F, BASF, CAS-Nr. 9003-39-8;

NaHCO₃: Natriumhydrogencarbonat (reinst), Merck, CAS-Nr. 144-55-8;

35 Kieselgel: Kieselgel, Merck, CAS-Nr. 63231-67-4;

Bentonit: Bentonit, Aldrich.

B) Anwendungstests

40 Filtration einer Standardtrübungslösung

Die Filtrationswirkung wird anhand der Klärung einer Standardtrübungslösung, d.i. eine Formazinlösung mit definierter Trübung, die dem Fachmann zur Charakterisierung von Filterhilfsmitteln für die Getränkeindustrie bekannt ist, in der Anschwemmfiltration

45 beurteilt.

10

Die Kriterien für ein gutes Testergebnis sind Konstanthalten der Durchflussrate und des Anschwemmdrucks und die Filtrationswirkung, d.i. Klarheit des Filtrats:

der Anschwemmdruck vor und nach dem Filter hat bei gutem Durchfluss den gleichen Wert, d.h. Verstopfen des Filters ist nicht gegeben. Die Trübung wird nach einem Standardtest gemäß EBC bestimmt. Eine Flüssigkeit wird als klar beurteilt, wenn die Trübungswerte gemäß EBC < 1 sind.

- 10 Im folgenden werden Untersuchungen mit den in Abschnitt A beschriebenen Polymerproben beschrieben. Dabei wird bevorzugt die Mahlfraction mit einer Teilchengröße kleiner als $100\ \mu\text{m}$ eingesetzt.
- 15 Die im folgenden gezeigte Tabelle zeigt die Werte nach einem Durchflussvolumen von 5 l, 10 l und 15 l für ausgesuchte Proben.

Filtrationswirkung und Durchfluss

20	Probe	1c	11b
	EBC-Trübung ¹⁾ 2) nach einem Durchflussvolumen von		
	5 l	2,51	1,78
	10 l	1,41	1,25
	15 l	0,92	0,76
25	Durchflussrate ³⁾ (l h^{-1})	40 ⁴⁾	40 ⁴⁾
	Anschwemmdruck ⁵⁾ (bar) (vor / nach Filterkörper)	1,5 ⁴⁾ / 1,5 ⁴⁾	1,5 ⁴⁾ / 1,5 ⁴⁾

- 30 1) EBC: European Brewery Convention.
- 2) Der Nullwert, d.i. der Wert der Standardtrübungslösung beträgt 20 EBC.
- 3) Die Durchflussrate ohne Filterhilfsmittel beträgt $40\ \text{l h}^{-1}$.
- 4) Der Messwert bleibt während der gesamten Dauer der Filtration
- 35 konstant.
- 5) Der Anschwemmdruck der reinen Flüssigkeit, d.h. ohne Filterhilfsmittel beträgt 1,5 bar.

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Polymerisaten enthaltend
- 5
- (a) 20 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymers
- (b) 80 bis 5 Gew.-% mindestens eines weiteren Stoffes,
- 10 ausgewählt aus der Gruppe der Silikate, Carbonate, Oxide, Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde, weiterer Polymere oder Gemischen davon
- als Filterhilfs- und/oder Stabilisierungsmittel zur
- 15 Filtration und/oder Stabilisierung einer wässrigen Flüssigkeit, mit der Maßgabe, dass das unter (a) aufgeführte thermoplastische Polymer nicht Polystyrol sein darf.
2. Verwendung von Polymerisaten gemäß Anspruch 1, dadurch
- 20 gekennzeichnet, dass neben der Filtration gleichzeitig eine Stabilisierung der wässrigen Flüssigkeit stattfindet.
3. Verwendung von Polymerisaten gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch
- 25 gekennzeichnet, dass der unter (b) aufgeführte Stoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalicarbonate, der Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonate, der Oxide oder Mischoxide der 4. Nebengruppe oder der 3. Hauptgruppe, der Polyamide, der vernetzten Polyvinyl-lactame, der Polyvinyl-amine oder Gemischen davon.
- 30
4. Verwendung von Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der unter (b) aufgeführte Stoff vernetztes Polyvinylpyrrolidon (PVPP) ist.
- 35
5. Verwendung von Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der unter (b) aufgeführte Stoff ausgewählt ist aus der Gruppe vernetztes Polyvinylpyrrolidon, TiO_2 , NaHCO_3 , KHCO_3 , CaCO_3 , Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde, Bentonit oder Gemischen davon.
- 40
6. Verfahren zur Filtration und/oder Stabilisierung einer wässrigen Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polymerisat als Filterhilfs- bzw. Stabilisierungsmittel enthaltend
- 45

12

- (a) 20 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymers
- (b) 80-5 Gew.-% mindestens eines weiteren Stoffes, ausgewählt aus der Gruppe der Silikate, Carbonate, Oxide, Kieselgel, Kieselgur, Diatomeenerde, weiterer Polymere oder Gemischen davon eingesetzt, mit der Maßgabe, dass das unter (a) aufgeführte thermoplastische Polymer nicht Polystyrol sein darf.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass neben der Filtration auch eine gleichzeitige Stabilisierung des zu filternden Mediums stattfindet.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Filtration die Technik der Anschwemmfiltration verwendet wird.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der wässrigen Flüssigkeit um eine Flüssigkeit ausgewählt aus der Gruppe der Fruchtsaft- oder Gärungsgetränke handelt.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der wässrigen Flüssigkeit um Bier handelt.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Polymerisate eine mittlere Korngröße zwischen 1 und 1000 µm haben.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen der eingesetzten Polymerisate nicht sphäroid sind.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/084639 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C12H 1/04,
B01D 37/02

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03439

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. April 2003 (02.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 15 147.4 5. April 2002 (05.04.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), ÖAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DROHMANN, Christian [DE/BE]; Magdalenalei 164, B-2930 Brasschaat (BE). PETSCH, Tobias [DE/DE]; Untere Dorfstr.5, 55758 Mörschied (DE). KEBLER, Thomas [DE/DE]; Mutterstadter Str.113, 67105 Schifferstadt (DE). MÜLLER, Frank [DE/DE]; Behrensstr.6c, 67069 Ludwigshafen (DE). HAMM DE BANTLEON, Elisa [DE/DE]; Volkartsstr.4, 80634 München (DE). MATHAUER, Klemens [DE/DE]; Alte Eppelheimer Str. 16, 69115 Heidelberg (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 18. Dezember 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF POLYMERS COMPRISING THERMOPLASTIC POLYMERS AS FILTRATION AIDS AND/OR STABILISING AGENT

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYMERISATEN, ENTHALTEND THERMOPLASTISCHE POLYMERE ALS FILTERHILFS- UND/ODER STABILISIERUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to the use of polymers comprising thermoplastic polymers as filtration aids and/or stabilising agent for the filtration or stabilisation of aqueous liquids.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerisaten, enthaltend thermoplastische Polymere als Filterhilfs- und/oder Stabilisierungsmittel für die Filtration bzw. Stabilisierung von wässrigen Flüssigkeiten.

WO 03/084639 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C12H1/04 B01D37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C12H B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 436 755 A (L.PERDOMINI ET AL.) 13 March 1984 (1984-03-13) column 2, line 35 - line 39; claim 1; example 1	1,6,9
A	GB 1 436 466 A (AKZO N.V.) 19 May 1976 (1976-05-19) page 3, line 77 - line 118; claim 1	1-10
A	WO 96 35497 A (INTERBREW) 14 November 1996 (1996-11-14) cited in the application claims 1-6; example 2	1,6
A	US 4 344 846 A (M.KLEIN) 17 August 1982 (1982-08-17) the whole document	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 2003

Date of mailing of the international search report

06/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertram, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03439

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 856 429 A (D.MICHOS) 5 January 1999 (1999-01-05) the whole document</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03439

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4436755	A	13-03-1984	AR 222523 A1 29-05-1981
			AT 370435 B 25-03-1983
			AT 80680 A 15-08-1982
			AU 530996 B2 04-08-1983
			AU 5543780 A 21-08-1980
			BE 881705 A1 13-08-1980
			CA 1140062 A1 25-01-1983
			CH 637530 A5 15-08-1983
			DE 3005360 A1 28-08-1980
			ES 8200721 A1 01-02-1982
			FR 2448867 A1 12-09-1980
			GR 73624 A1 26-03-1984
			LU 81052 A1 19-06-1979
			PT 70826 A 01-03-1980
			YU 38580 A1 31-10-1983
			ZA 8000821 A 25-02-1981
GB 1436466	A	19-05-1976	DE 2237314 A1 14-02-1974
			BE 802863 A1 16-11-1973
			DD 111930 A5 12-03-1975
			DD 114278 A5 20-07-1975
			FR 2194476 A1 01-03-1974
			HU 166775 B 28-05-1975
			IT 1000035 B 30-03-1976
			NL 7309972 A 31-01-1974
WO 9635497	A	14-11-1996	FR 2733922 A1 15-11-1996
			FR 2733920 A1 15-11-1996
			AT 204197 T 15-09-2001
			AU 709244 B2 26-08-1999
			AU 5407596 A 29-11-1996
			BR 9608304 A 26-01-1999
			CA 2220445 A1 14-11-1996
			CN 1185754 A ,B 24-06-1998
			CZ 9703517 A3 13-05-1998
			DE 69614534 D1 20-09-2001
			DE 69614534 T2 23-05-2002
			DK 831960 T3 08-10-2001
			EP 0831960 A1 01-04-1998
			ES 2162651 T3 01-01-2002
			HU 9802386 A2 28-01-1999
			WO 9635497 A1 14-11-1996
			JP 11505169 T 18-05-1999
			PT 831960 T 28-12-2001
			TW 400245 B 01-08-2000
			US 6117459 A 12-09-2000
US 4344846	A	17-08-1982	US 4207378 A 10-06-1980
			US 4369116 A 18-01-1983
			US 4200679 A 29-04-1980
			AT 375666 B 27-08-1984
			AT 28578 A 15-01-1984
			AU 520697 B2 25-02-1982
			AU 3238078 A 19-07-1979
			BE 862749 A1 10-07-1978
			BR 7800233 A 08-05-1979
			CA 1093749 A1 13-01-1981
			CH 649737 A5 14-06-1985

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03439

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4344846	A	DE 2801905 A1	29-03-1979
		DK 11478 A	16-03-1979
		FI 780163 A	16-03-1979
		FR 2403355 A1	13-04-1979
		GB 1599593 A	07-10-1981
		IL 53773 A	30-11-1980
		IT 1105257 B	28-10-1985
		JP 1465368 C	10-11-1988
		JP 54097667 A	01-08-1979
		JP 63007925 B	19-02-1988
		MX 147706 A	06-01-1983
		NL 7800330 A	19-03-1979
		NO 780088 A	16-03-1979
		SE 439490 B	17-06-1985
		SE 7800560 A	16-03-1979
		US 4427157 A	24-01-1984
		ZA 7800144 A	29-08-1979
US 5856429	A	05-01-1999	
		US 5628910 A	13-05-1997
		AU 3379197 A	21-01-1998
		BR 9710037 A	10-08-1999
		CA 2258994 A1	08-01-1998
		CN 1228794 A	15-09-1999
		EP 0907671 A1	14-04-1999
		JP 2000514111 T	24-10-2000
		KR 2000022316 A	25-04-2000
		NZ 333377 A	25-08-2000
		WO 9800453 A1	08-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03439

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C12H1/04 B01D37/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C12H B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 436 755 A (L.PERDOMINI ET AL.) 13. März 1984 (1984-03-13) Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 39; Anspruch 1; Beispiel 1	1,6,9
A	GB 1 436 466 A (AKZO N.V.) 19. Mai 1976 (1976-05-19) Seite 3, Zeile 77 - Zeile 118; Anspruch 1	1-10
A	WO 96 35497 A (INTERBREW) 14. November 1996 (1996-11-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-6; Beispiel 2	1,6
A	US 4 344 846 A (M.KLEIN) 17. August 1982 (1982-08-17) das ganze Dokument	1
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertram, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03439

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 856 429 A (D.MICHOS) 5. Januar 1999 (1999-01-05) das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/03439

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4436755	A	13-03-1984	AR 222523 A1 29-05-1981
			AT 370435 B 25-03-1983
			AT 80680 A 15-08-1982
			AU 530996 B2 04-08-1983
			AU 5543780 A 21-08-1980
			BE 881705 A1 13-08-1980
			CA 1140062 A1 25-01-1983
			CH 637530 A5 15-08-1983
			DE 3005360 A1 28-08-1980
			ES 8200721 A1 01-02-1982
			FR 2448867 A1 12-09-1980
			GR 73624 A1 26-03-1984
			LU 81052 A1 19-06-1979
			PT 70826 A 01-03-1980
			YU 38580 A1 31-10-1983
			ZA 8000821 A 25-02-1981
GB 1436466	A	19-05-1976	DE 2237314 A1 14-02-1974
			BE 802863 A1 16-11-1973
			DD 111930 A5 12-03-1975
			DD 114278 A5 20-07-1975
			FR 2194476 A1 01-03-1974
			HU 166775 B 28-05-1975
			IT 1000035 B 30-03-1976
			NL 7309972 A 31-01-1974
WO 9635497	A	14-11-1996	FR 2733922 A1 15-11-1996
			FR 2733920 A1 15-11-1996
			AT 204197 T 15-09-2001
			AU 709244 B2 26-08-1999
			AU 5407596 A 29-11-1996
			BR 9608304 A 26-01-1999
			CA 2220445 A1 14-11-1996
			CN 1185754 A , B 24-06-1998
			CZ 9703517 A3 13-05-1998
			DE 69614534 D1 20-09-2001
			DE 69614534 T2 23-05-2002
			DK 831960 T3 08-10-2001
			EP 0831960 A1 01-04-1998
			ES 2162651 T3 01-01-2002
			HU 9802386 A2 28-01-1999
			WO 9635497 A1 14-11-1996
			JP 11505169 T 18-05-1999
			PT 831960 T 28-12-2001
			TW 400245 B 01-08-2000
			US 6117459 A 12-09-2000
US 4344846	A	17-08-1982	US 4207378 A 10-06-1980
			US 4369116 A 18-01-1983
			US 4200679 A 29-04-1980
			AT 375666 B 27-08-1984
			AT 28578 A 15-01-1984
			AU 520697 B2 25-02-1982
			AU 3238078 A 19-07-1979
			BE 862749 A1 10-07-1978
			BR 7800233 A 08-05-1979
			CA 1093749 A1 13-01-1981
			CH 649737 A5 14-06-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/03439

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 4344846	A	DE 2801905 A1	29-03-1979	
		DK 11478 A	16-03-1979	
		FI 780163 A	16-03-1979	
		FR 2403355 A1	13-04-1979	
		GB 1599593 A	07-10-1981	
		IL 53773 A	30-11-1980	
		IT 1105257 B	28-10-1985	
		JP 1465368 C	10-11-1988	
		JP 54097667 A	01-08-1979	
		JP 63007925 B	19-02-1988	
		MX 147706 A	06-01-1983	
		NL 7800330 A	19-03-1979	
		NO 780088 A	16-03-1979	
		SE 439490 B	17-06-1985	
		SE 7800560 A	16-03-1979	
		US 4427157 A	24-01-1984	
		ZA 7800144 A	29-08-1979	
US 5856429	A	05-01-1999	US 5628910 A	13-05-1997
			AU 3379197 A	21-01-1998
			BR 9710037 A	10-08-1999
			CA 2258994 A1	08-01-1998
			CN 1228794 A	15-09-1999
			EP 0907671 A1	14-04-1999
			JP 2000514111 T	24-10-2000
			KR 2000022316 A	25-04-2000
			NZ 333377 A	25-08-2000
			WO 9800453 A1	08-01-1998